

Darstellung und thermische Zersetzung von Lithiumcyanuraten

Eine einfache Methode zur Gewinnung von wasserfreiem
Lithiumcyanat

Von

E. Nachbaur* und **W. Schober**

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Graz, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Oktober 1972)

Formation and Thermolysis of Lithium Cyanurates (a Simple Preparation of Anhydrous Lithium Cyanate)

The formation of mono-, di- and tri-lithium cyanurate by reaction of LiOH or Li₂CO₃ with cyanuric acid has been investigated as a solid state reaction and by using high boiling alcohols as reaction medium. For investigating the solid state reactions thermoanalytical methods were used. The reaction with LiOH proceeds in two steps yielding trilithium cyanurate at 400 °C. Under the same conditions only dilithium cyanurate is formed by reaction with Li₂CO₃. Lithium cyanate is obtained in high yields by thermolysis of trilithium cyanurate at 550 °C. This procedure is therefore a simple method in synthesizing pure anhydrous lithium cyanate.

Die Darstellung von Mono-, Di- und Tri-Lithiumcyanurat durch Umsetzung von Cyanursäure mit LiOH bzw. Li₂CO₃ in hochsiedenden Alkoholen und durch lösungsmittelfreie Festkörperreaktion wird beschrieben. Die Festkörperreaktionen werden mit Hilfe thermoanalytischer Methoden untersucht. Die Reaktion mit LiOH erfolgt in zwei Schritten und ergibt bei 400 °C Trilithium-cyanurat. Unter denselben Bedingungen wird mit Li₂CO₃ nur Dilithium-cyanurat gebildet. Die Thermolyse von Trilithium-cyanurat bei 550 °C liefert in hoher Ausbeute Lithiumcyanat und stellt somit eine einfache Methode zur Darstellung dieser Verbindung in wasserfreier Form dar.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. O. Kratky zum 70. Geburtstag gewidmet.

Einleitung

*Hantzsch*¹ beschreibt 1905 die Darstellung verschiedener Alkali-, Erdalkali- und Silbersalze der Cyanursäure aus konzentrierten wäßrigen Metallhydroxydlösungen. Bemühungen, die entsprechenden Lithiumverbindungen in analoger Weise darzustellen, schlugen wegen ihrer besonderen Löslichkeit und leichten Hydrolysierbarkeit (Cyanursäure: $K_1 = 9,6 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 4,5 \cdot 10^{-12}$; $K_3 = 2,5 \cdot 10^{-15}$)² fehl. Daher wurde versucht, Lithiumcyanurate durch Umsetzung von Lithiumhydroxyd oder Lithiumcarbonat mit Cyanursäure in wasserfreien Lösungsmitteln (n-Butanol oder Tetrahydrofurfurylalkohol) darzustellen. Die lösungsmittelfreie Umsetzung (Festkörperreaktion) von Cyanursäure mit diesen Lithiumverbindungen wurde ebenfalls untersucht. Besondere Beachtung erfuhr dabei die Darstellung von tertiärem Lithiumcyanurat, da sich durch dessen Thermolyse eine neue Darstellungsmethode für das sonst nur umständlich zu erhaltende Lithiumcyanat eröffnete, analog der von *Roginskaya* und *Finkelstein*³ beobachteten thermolytischen Bildung von Kobalt-, Calcium- und Natriumcyanat aus den entsprechenden Metallcyanuraten.

Lithiumcyanat wurde erstmals von *ter Horst*^{4, 5} durch Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Lithiumcarbonat dargestellt und von *Rossmann*⁶ durch Umsetzung von Silbercyanat mit metallischem Li gewonnen; die sehr einfache Methode durch Oxydation von Lithiumcyanid mit aktiviertem Wasserstoffperoxyd⁷ scheidet an der schlechten Zugänglichkeit von Lithiumcyanid^{8, 9}.

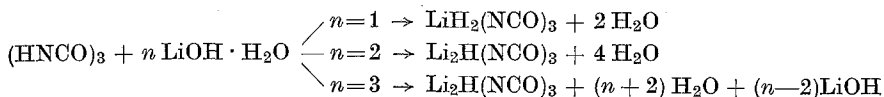
Die Frage, ob Lithiumcyanat (Gasphase) in der Isocyanat- oder Cyanat-Struktur vorliegt, kann derzeit nicht entschieden werden. Die an Hand von *CNDO/2* Rechnungen¹⁰ erhaltenen Werte für die elektronische bzw. Gesamtenergie liefern keinen speziellen Hinweis auf eine eindeutige Instabilität einer der beiden Formen. Berücksichtigt man jedoch in erster Linie die erhaltenen Energiedaten, so kann das Molekül mit der Atomanordnung LiNCO als stabilere Struktur angesehen werden, obwohl die Li—N-Bindung (Bindungsindex 0,147) im Vergleich zur Li—O-Bindung (Bindungsindex 0,785) als äußerst schwach bezeichnet werden muß.

Ergebnisse und Diskussion

1. Die Reaktion von Lithiumhydroxyd mit Cyanursäure in hochsiedenden Alkoholen

Lithiumhydroxyd wurde in verschiedenen molaren Verhältnissen mit Cyanursäure in n-Butanol zur Umsetzung gebracht. Bei einem Verhältnis von 1 : 1 bildet sich schon bei Raumtemperatur sehr reines Monolithiumcyanurat, das keiner weiteren Reinigung mehr bedarf.

Führt man die gleiche Reaktion im Verhältnis 2 : 1 am Siedepunkt (117 °C) des Lösungsmittels durch, wobei das bei der Reaktion gebildete Wasser azeotrop abdestilliert, so erhält man ein ebenso reines Dilithiumcyanurat. Bei einem Verhältnis von 3 LiOH · H₂O zu einem Mol Cyanursäure, wie auch bei Vorliegen von überschüssiger Base, kommt es wegen der zu niedrigen Reaktionstemperatur (siehe Festkörperreaktion) zu keiner Bildung von Trilithiumcyanurat. Auch in Tetrahydrofurfurylalkohol (Sdp. 171 °C) als Lösungsmittel konnte unter gleichen Bedingungen nur die Bildung von prim. bzw. sec. Lithiumcyanurat entsprechend nachstehendem Gleichungssystem beobachtet werden.



2. Die Festkörperreaktion von Lithiumhydroxyd bzw. Lithiumcarbonat mit Cyanursäure

Diese Festkörperreaktionen wurden mittels thermogravimetrisch-differentialthermoanalytischer Messungen bei Temperaturen bis zu maximal 650 °C untersucht. Lithiumhydroxydmonohydrat und Cyanursäure wurden dabei im molaren Verhältnis 3 : 1, 2 : 1 und 1 : 1 vermischt und im Stickstoffstrom (99,99% N₂) bis zu einer maximalen Aufheizgeschwindigkeit von 10°/min erhitzt.

Bei einer Einwaage von 86,1 mg einer Mischung von Lithiumhydroxydmonohydrat und Cyanursäure (3 : 1) entsprechen 6,0 mg einem Äquivalent Wasser. Wie aus dem Thermogramm (Abb. 1) ersichtlich ist, erfolgt die Abgabe des Reaktionswassers in zwei Schritten. Das gesamte Kristallwasser von LiOH und zwei Reaktionswasser beginnen bei 100 °C zu entweichen. Die Bildung von prim. und sec. Lithiumcyanurat erfolgt jedoch größtenteils schon beim Verreiben der Reaktionskomponenten bei Raumtemperatur, wie IR-spektroskopische Untersuchungen solcher Mischungen eindeutig beweisen. Bei 150 °C ist dieser erste Reaktionsschritt unter Bildung von sec. Lithiumcyanurat beendet. Bei 400 °C beginnt unter Abgabe des dritten Äquivalents Reaktionswasser die Weiterreaktion zum Trilithiumcyanurat. Letztere Verbindung ist bis zu einer Temperatur von 550 °C stabil, bei welcher unter gleichzeitigem Schmelzen die Zersetzung zu Lithiumcyanat erfolgt. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß bei Vorliegen einer klaren Schmelze der Zersetzungsprozeß abgeschlossen ist.

Die Isolierung des reinen Trilithiumcyanurates kann auf Grund der enormen Hydrolysenempfindlichkeit dieser Verbindung nur unter Abschluß sämtlicher Feuchtigkeitsspuren erfolgen.

Beim Erhitzen von Cyanursäure—LiOH-Mischungen im Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1 entstehen in analoger Weise Mono- bzw. Dilithium-cyanurate. Diese beiden Verbindungen wandeln sich bei

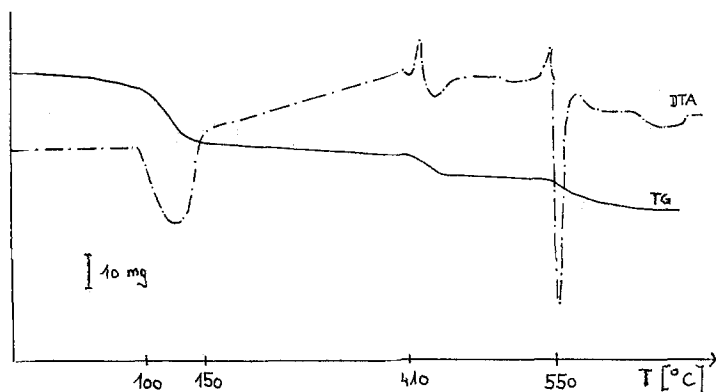


Abb. 1. Thermogramm: Einwaage: 86 mg $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + (\text{HNCO})_3$ 3:1. Aufheizgeschwindigkeit: $6^\circ/\text{min}$

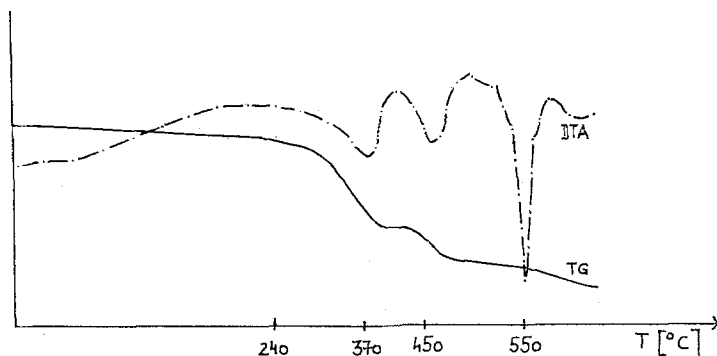
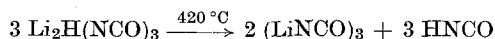
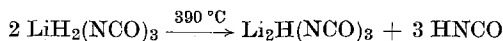


Abb. 2. Thermogramm: Einwaage: 137 mg $\text{Li}_2\text{CO}_3 + (\text{HNCO})_3$ 1:1. Aufheizgeschwindigkeit: $6^\circ/\text{min}$

Temperaturen über 450°C unter Abgabe von HNCO in tertiäres Lithiumcyanurat um.



Untersuchungen mit Mischungen von Lithiumcarbonat mit Cyanursäure (Molverhältnis 1:2, 1:1, 3:2) ergaben bis zu einer Temperatur von 390°C lediglich die Bildung von Mono- bzw. Dilithiumcyanurat,

wie durch quantitative Bestimmung des bei diesen Reaktionen gebildeten Kohlendioxyds bestätigt werden konnte. Auch bei einem größeren Überschuß an Lithiumcarbonat (8 : 1) wurde bei Temperaturen über 390 °C keine Umsetzung zum Trilithium-cyanurat beobachtet (Abb. 2).

3. Die Darstellung von Lithiumcyanat

Die Thermolyse von Trilithium-cyanurat bei 550 °C liefert ein Rohprodukt bestehend aus 84–86% Lithiumcyanat und 14–16% Carbonat.

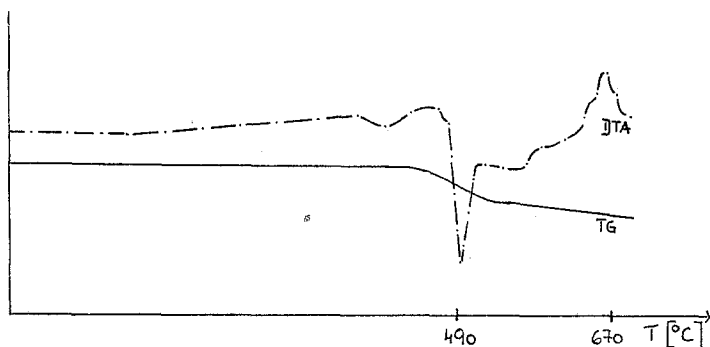
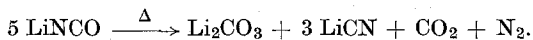


Abb. 3. Thermogramm: Einwaage: 51 mg Lithiumcyanat.
Aufheizgeschwindigkeit: 6°/min

Beim Digerieren dieses Rohproduktes mit absolutem Äthanol geht Lithiumcyanat in Lösung und kann somit vom unlöslichen Lithiumcarbonat abgetrennt werden. Durch Eindampfen im Vakuum oder Fällen mit Benzol wird Lithiumcyanat in reiner Form ($\geq 99\%$) gewonnen; es zeigt einen Schmelzpunkt von 490 °C. Erhitzt man eine Schmelze von Lithiumcyanat auf Temperaturen über 500 °C, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von LiCN und Carbonat (Abb. 3).



Auch die Thermolyse von Dilithium-cyanurat kann zur Darstellung von Lithiumcyanat verwendet werden, wobei zwei Äquivalente Cyanat unter gleichzeitigem Freiwerden von einem Äquivalent HNCO gebildet werden.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Verwendete Reagentien: LiOH · H₂O 98% purum, Li₂CO₃ 99,5% puriss., Tetrahydrofurfurylalkohol purum (Fluka, Buchs), n-Butanol p. a. (E. Merck, Darmstadt). Äthanol wurde über CaO und Methanol über Magnesiumspänen

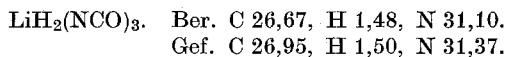
destilliert. Die Thermogramme wurden auf einem Mettler Thermoanalyzer 2 durchgeführt.

Die Bestimmung des Cyanid—Cyanat—Carbonat-Gehaltes erfolgte nach einer Methode von *Härzdorf*¹¹.

2. Darstellung des Monolithium-cyanurates

Zu einer Lösung von 0,42 g (0,01 Mol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 50 ml n-Butanol werden bei 20 °C unter Rühren 1,29 g Cyanursäure langsam zugefügt. Nach beendeter Zugabe wird noch $\frac{1}{4}$ Stde. weitergerührt, hernach das kristalline Monolithium-cyanurat abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet; Ausb. 1,25 g (92% d. Th.).

IR-Spektrum: 3200—3000 cm^{-1} (s), 2800 cm^{-1} (s), 1750 cm^{-1} (s), 1580 cm^{-1} (s), 1470 cm^{-1} (s), 1400 cm^{-1} (s), 1050 cm^{-1} (m), 850 cm^{-1} (m), 770 cm^{-1} (s), 550 cm^{-1} (s).

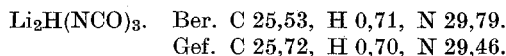


3. Darstellung des Dilithium-cyanurates

a) 0,84 g (0,02 Mol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 80 ml n-Butanol gelöst und 1,29 g (0,01 Mol) Cyanursäure unter Rühren zugegeben. Das bei der Reaktion entstehende Wasser wird azeotrop abdestilliert, bis der Siedepunkt des Lösungsmittels (117 °C) erreicht ist. Das gebildete Dilithium-salz ist in Butanol schwer löslich und kann abgesaugt werden. Eine Umkristallisation ist nicht notwendig gewesen; Ausb. 1,27 g (90% d. Th.).

b) Als Lösungsmittel kann auch Tetrahydrofurfurylalkohol verwendet werden, der ein ebenso sauberes Produkt ergibt.

IR-Spektrum: 3100 cm^{-1} (s), 2940 cm^{-1} (w), 2680 cm^{-1} (w), 1660 cm^{-1} (vs), 1620 cm^{-1} (s), 1530 cm^{-1} (s), 1480 cm^{-1} (s), 1450 cm^{-1} (w), 1350 cm^{-1} (vs), 1140 cm^{-1} (m), 1080 cm^{-1} (w), 980 cm^{-1} (m), 820 cm^{-1} (s), 790 cm^{-1} (s), 730 cm^{-1} (m), 585 cm^{-1} (s).



4. Darstellung des Trilithium-cyanurates

a) 1,26 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1,29 g Cyanursäure werden unter N_2 verrieben, zu einer Tablette gepreßt und im Stickstoffstrom in einem Platinschiffchen auf 450 °C erhitzt. Man läßt ungefähr 2—5 Min. bei dieser Temp. und läßt, da dieses Reaktionsprodukt sehr hygroskopisch ist, im Exsiccator erkalten. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisation aus absol. Methanol, wobei unter Ausschluß aller Feuchtigkeitsspuren gearbeitet werden muß; Ausb. 1,1 g (75% d. Th.).

b) Sehr reines Trilithium-cyanurat kann auch durch Erhitzen von Dilithium-cyanurat auf 490—500 °C erhalten werden. Man hält diese Temp. noch 4—5 Min. konstant und läßt dann im Exsiccator erkalten. Eine Umkristallisation ist nicht notwendig.

IR-Spektrum: 1600 cm^{-1} (s), 1550—1470 cm^{-1} (s), 1430—1400 cm^{-1} (s), 1230 cm^{-1} (vw), 1140 cm^{-1} (s), 835 cm^{-1} (s), 750 cm^{-1} (vw).

5. Darstellung des Lithiumcyanats

a) 1,26 g (0,03 Mol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 1,29 g (0,01 Mol) Cyanursäure werden unter N_2 innig verrieben; sodann wird dieses Gemisch zu einer Tablette gepreßt und in einem Platinschiffchen im Quarzrohr in N_2 -Atmosphäre auf 550°C erhitzt. Sobald die Tablette geschmolzen ist, wird sofort unterbrochen und das Platinschiffchen mit der erstarrten Schmelze im Exsiccator erkalten gelassen, da das Reaktionsprodukt sehr hygroskopisch ist. Danach wird das Rohprodukt unter Wasserausschluß zerkleinert, das Lithiumcyanat gelöst, mit absol. Äthanol unter gelindem Erwärmen, wobei das Lithiumcarbonat ungelöst zurückbleibt; Ausb. 1,18 g (80% d. Th.), Gehalt an Lithiumcyanat: 99%.

b) Lithiumcyanat kann auch durch Erhitzen von Dilithiumcyanurat auf 550°C dargestellt werden. Dazu werden 1,48 g (0,02 Mol) Li_2CO_3 mit 2,58 g (0,02 Mol) Cyanursäure wie oben beschrieben zur Umsetzung gebracht, wobei das Trilithiumcyanurat unter Zersetzung schmilzt; Ausb. 1,02 g (52% d. Th.).

IR-Spektrum: 2300 cm^{-1} (vs), 1650 cm^{-1} (vw), 1320 cm^{-1} (s), 1225 cm^{-1} (s), 625 cm^{-1} (vs).

$\text{Li}(\text{NCO})$. Ber. C 24,49, N 28,57. Gef. C 24,46, N 28,82.

Literatur

- ¹ A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 139 (1906).
- ² G. Tridot, Chim. Analyt. **54**, 69 (1972).
- ³ T. Roginskaya und A. J. Finkelstein, J. Neorg. Khim. **16**, 626 (1971).
- ⁴ W. P. ter Horst, US-Pat. 2 690 957; 5. Okt. 1954; Chem. Abstr. **49**, 4246 c (1955).
- ⁵ W. P. ter Horst, US-Pat. 2 699 418; 11. Januar 1955; Chem. Abstr. **49**, 4930 i (1955).
- ⁶ K. Rossmannith, Mh. Chem. **98**, 501 (1967).
- ⁷ E. Nachbaur, Mh. Chem. **100**, 1998 (1969).
- ⁸ I. B. Johns und H. R. di Pietro, J. Org. Chem. **29**, 1970 (1964).
- ⁹ K. Rossmannith, Mh. Chem. **96**, 1690 (1965).
- ¹⁰ B. M. Rode, W. Kosmus und E. Nachbaur, Chem. Phys. Letters **17**, 186 (1972).
- ¹¹ C. Harzdorf, Z. Anal. Chem. **237**, 161 (1967).